PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07F 17/00, C08F 10/00, C07F 7/08, 7/10, 7/22, 7/30, 5/06, 5/02, 9/28, C08F 110/00, 210/00, B32B 27/32

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: V

WO 99/65923

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. Dezember 1999 (23.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/04056

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Juni 1999 (12.06.99)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 26 403.8

15. Juni 1998 (15.06.98)

DE

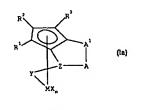
Veröffentlicht

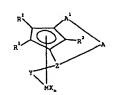
Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, D-67117 Limburgerhof (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE). SITZMANN, Helmut [DE/DE]; Lothringer Dell 27, D-67659 Kaiserslautern (DE). KRAMMER, Ralf [DE/DE]; Limburgstrasse 37, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SAURENZ, Dirk [DE/DE]; Lindenstrasse 13, D-67691 Hochspeyer (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: TRANSITION METAL COMPLEXES
- (54) Bezeichnung: ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE





$$>$$
NR⁷ (c) $>$ PR⁷ (d)

(57) Abstract

The invention relates to transition metal complexes of general formulas (Ia) or (Ib) in which the substituents and indices have the following meanings: M represents titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum or an element of the third subgroup of the periodic table or of the lanthanides; X represents fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen, C_1 - C_1 0-alkyl, C_6 - C_1 5-alkyl aryl having 1 to 10 C-atoms in the alkyl residue and 6 to 20 C-atoms in the aryl residue, $-OR^5$ or $-NR^5R^6$; n represents 1, 2, or 3, whereby n corresponds to the valence of M minus the number 2; Y represents (a), (b), (c) or (d); Z represents a triple-linking binding group and; A and A¹ represent double-linking binding links. The invention also relates to a method for producing the transition metal complexes, to their production as compounds used as intermediate products, and to the use of transition metal complexes for the polymerization of olefins. Further, the invention relates to a method for the polymerization of olefins, homopolymerizates or copolymerizates of ethylene or of propylene having other C_2 - C_{12} -alk-1-enes, to their use for producing films, fibers or shaped bodies, and to the films, fibers and shaped bodies made of these polymerizates.

(57) Zusammenfassung

Übergangsmetallkomplexe der Formeln (Ia) oder (Ib), in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben: M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthanoiden; X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁–C₁₀–Alkyl, C₆–C₁₅–Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest, –OR⁵ oder NR⁵R⁶, n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht; Y (a), (b), (c), (d); Z eine dreifachverknüpfende Brückengruppe und A und A¹ zweifachverknüpfende Brückenglieder, Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, zu deren Herstellung als Zwischenprodukte eingesetzte Verbindungen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C₂–C₁₂–Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Folien, Fasern oder Formkörper aus diesen Polymerisaten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/65923 PCT/EP99/04056

Übergangsmetallkomplexe

Beschreibung

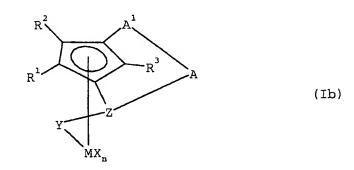
5

Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib),

10

20

15



25

30

35

in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

 \mathbb{R}^1 bis \mathbb{R}^3

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei die Reste mit benachbarten Resten jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si $(R^4)_3$ mit

40

 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl,

M

R4

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthanoiden,

45

2 Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, Х C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR5 oder -NR5R6, 5 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus n der Zahl 2 entspricht, wobei 10 R5 und R6 C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und 15 die Reste X gleich oder verschieden sind, -0-, -s-, NR^7 oder PR^7 bedeutet, wo-Y 20 bei R^7 $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_6-C_{15}-Aryl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$ oder C7-C18-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit $Si(R^8)_3$, SR^8 , OR^8 , $-((\stackrel{R^8}{C})_n, -O)_m, -R^8$, $OSi(R^8)_3$, 25 $N(R^8)_2$, $P(R^8)_2$ oder einer Kombination davon substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cy-30 cloalkyl oder C7-C18-Alkylaryl oder Si(R8)3 ist mit n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und 35 R8 Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C1-C4-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C3-C10-Cycloalkyl, wobei die Reste R8 gleich oder verschieden sind, 40 eine dreifachverknüpfende Brückengruppe ist und Z

A und A¹ für zweifachverknüpfende Brückenglieder stehen.

45 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, zu deren Herstellung als Zwischenprodukte eingesetzte Verbindungen, die Verwendung der Übergangsme-

WO 99/65923

tallkomplexe zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} -Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Foblien, Fasern oder Formkörper aus diesen Polymerisaten.

Metallocen-Katalysatoren werden in der letzten Zeit verstärkt zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen eingesetzt. Bei der Ethylenpolymerisation ist es häufig er-

- 10 wünscht, einen hohen Gehalt an Comonomeren wie But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en in den Ethylencopolymerisaten zu erhalten. Bei der Propylenpolymerisation wird in der Regel ein isotaktischer Aufbau der Polymerketten angestrebt. Mit Metallocen-Katalysatoren können über die Ligandenstruktur diese Eigenschaften gesteuert werden.
- Allgemein wird angenommen, daß der Öffnungswinkel zwischen den Cyclopentadienylringen des Metallocens einen großen Einfluß auf das Einbauverhalten besitzt. Einen großen Öffnungswinkel kann man z.B. durch Verbrückung der Ringe durch eine SiMe₂- oder
- 20 C₂H₄-Brücke erreichen. Solche Metallocen-Katalysatoren sind beispielsweise in der EP-A 336 128 beschrieben. Durch die Verbrükkung können diese Komplexe sowohl in racemischer als auch in meso-Form existieren. Die racemischen Metallocene eigenen sich besonders für den Einsatz in der Propylenpolymerisation, da hier
- 25 stereo-selektive Katalysatoren notwendig sind. Ein Nachteil dieser Metallocene ist aber, daß bei der Synthese in der Regel ein Gemisch aus racemischer und meso-Form anfällt, aus dem die meso-Form aufwendig abgetrennt werden muß.
- 30 Bei anderen Metallocen-Katalysatoren ist ein Cyclopentadienylring durch einen Heteroliganden, beispielsweise eine Amidgruppe, ersetzt. Die Amidgruppe ist bei diesen Metallocenen über eine Brücke (z.B. SiMe₂) kovalent mit dem Ringsystem verbunden. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in der EP-A 416 815 und
- 35 EP-A 420 436 beschrieben. Es ist bekannt, daß Metallocenkomplexe dieser Art besonders gut Comonomere bei der Ethylen-α-Olefin-Copolymerisation einbauen und eine hohe Molmasse liefern. Allerdings war es bisher nicht möglich, mit Komplexen dieses Typs isotaktisches Polypropylen zu erhalten, da das Metallzentrum keine
- 40 C2-Symmetrie aufwies. Das erhaltene Polypropylen war ataktisch mit teilweise syndiotaktischen Anteilen (WO 94/00500, US-A 5 096 867, EP-A 520 732, US-A 5 504 169).
- Neben den Metallocenen mit einem Cyclopentadienylring und einem 45 Heteroatom als Liganden sind auch komplexere Systeme z.B. mit einem Fluorenylsystem und einem Heteroatom bekannt (Okuda et al., Organometallics 1995, 14, 789-795). Auch hierbei erhält man aber

kein chirales Metallatom. Während in der US-A 5 026 798 die Synthese von teilweise isotaktischem Polypropylen mit Katalysatoren dieses Typs beschrieben, zeigen neuere Untersuchungen (A.L. McKnight et al. Organometallics 1997, 16, 2879-2885), daß 5 mit den identischen Systemen lediglich Isotaktizitäten erzielt werden, die im Bereich des statistisch Erwarteten liegen. Das verwendete Ligandengerüst besitzt also keinen Einfluß auf die Isotaktizität.

4

- 10 Aufgabe der Erfindung war daher, den oben beschriebenen Nachteilen abzuhelfen und einen Metallocenkomplex zu entwickeln, der bei der Ethylenpolymerisation verfahrenstechnische Vorteile und insbesondere einen hohen Comonomereinbau zeigt und eine hohe Molmasse liefert. Weiterhin sollte das Metallocen in der Lage sein,
- 15 die Herstellung von isotaktischem Polypropylen zu katalysieren und auch dort eine hohe Molmasse zu liefern. Schließlich sollte die Struktur des Metallocens so beschaffen sein, daß es verfahrenstechnisch einfach herzustellen ist und insbesondere bei der Synthese keine meso-Form entstehen kann, die für viele Anwendungen sonst aufwendig abgetrennt werden müßte.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Übergangsmetallkomplexe gefunden. Außerdem wurden Verfahren zu deren Herstellung, zu ihrer Herstellung als Zwischenprodukte eingesetzte Verbindungen,

- 25 die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation von Olefinen, Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} Alk-1-enen, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern sowie die Folien, Fasern oder Formkörper aus
- 30 diesen Polymerisaten gefunden.

WO 99/65923

Die Substituenten R¹ bis R³ sind vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₆-Alkylrest wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl sowie die verschiedenen Isomeren von Pentyl oder Hexyl, oder ein Arylreste wie Phenyl oder Naphtyl, die unsubstituiert oder mit Alkylreste aus der gerade genannten Gruppe substituiert sein können. Ebenfalls bevorzugt sind Substituenten R¹ bis R³, die mit benachbarten Substituenten R¹ bis R³ oder mit Substituenten des Brückenglieds A¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 10 C-Atome auf

Unter den Übergangsmetallen M in den allgemeinen Formeln (Ia) und

weisenden, gesättigten oder ungesättigten Ring bilden.

(Ib) sind die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems, 45 also Titan, Zirkonium und Hafnium, bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Titan und Zirkonium. WO 99/65923 PCT/EP99/04056

5

Als Liganden X sind insbesondere die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod zu nennen, besonders bevorzugt ist Chlor. Unter den $C_1-C_{10}-Alkylresten$ kommen besonders Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl in Betracht. Bevorzugter $C_6-C_{15}-Arylrest$ ist der Phenylrest.

Die Zahl n entspricht der Wertigkeit von M minus der Zahl 2, d.h. für die Komplexe von Titan, Zirkonium oder Hafnium ist n = 2, für die Komplexe von Vanadium, Niob oder Tantal ist n = 3 und für die Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems, also Scandium, 10 Yttrium und Lanthan, und der Lanthanoiden ist n = 1.

Von den Heteroliganden Y sind -0-, -s- und $> NR^7$ bevor-

zugt, wobei als Substituenten am Stickstoffatom insbesondere Me- 15 thyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohe- xyl, Phenyl, Benzyl und $Si(R^8)_3$ zu nennen sind. Bevorzugte Substituenten am Stickstoffatom sind auch Reste R^7 , die einfach oder mehrfach durch als Lewisbasen wirkende Gruppen wie $Si(R^8)_3$, SR^8 ,

OR8, $-\left(\begin{pmatrix} R^8 \\ I \\ C \end{pmatrix}_{n'} - O\right)_{m'} - R^8$, OSi $(R^8)_3$, N $(R^8)_2$, P $(R^8)_2$ oder Kombinatio-

nen dieser Gruppen substituiert sind, wobei n' und m' jeweils für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 stehen. Besonders bevorzugte Gruppen 25 sind hierbei OR^8 und $N(R^8)_2$. Besonders bevorzugte substituierte Reste R^7 sind substituierte C_1-C_{10} -Alkylgruppen, insbesondere substituierte Methylgruppen, Ethylgruppen, n-Propylgruppen, iso-Propylgruppen, n-Butylgruppen, tert.-Butylgruppen und Cyclohexylgruppen.

Die Brückengruppe Z ist in der Regel eine dreifachverknüpfende organische oder metallorganische Atomgruppe, die die sowohl direkt als auch über die Brückenglieder A und A¹ an das Cyclopentadienylringsystem sowie an den Heteroliganden Y gebunden ist.

35
Geeignete Brückengruppen Z sind beispielsweise

40

wobei

25

R⁹ bis R¹² jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei Reste R⁹ bis R¹² mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

Als Brückengruppe Z eignen sich insbesondere die Reste

 R^9 bis R^{11} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Phenyl stehen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Brückengruppe Z um Si(Me), Si(Ph), Si(t-Bu) oder C(CH₃)₂C(CH₃).

5 Die zweifachverknüpfenden Brückenglieder A und A¹ bewirken eine zweite Bindung der Brückengruppe Z an das Cyclopentadienylringsystem. Damit unterscheidet sich die "rechte" und die "linke" Seite des Metallocenkomplexes und die Generierung eines stereoselektiven Polymerisationszentrums ist möglich.

Das Brückenglied A kann wiederum aus mehreren zweifachverknüpfenden Brückengliedern A^2 bestehen, wobei A bevorzugt $-(A^2)_m$ - mit m von 1 bis 6 ist. Besonders bevorzugt umfaßt das Brückenglied A von 1 bis 3 Glieder A^2 und insbesondere 2 Glieder A^2 .

Die Glieder A^1 oder A^2 sind in der Regel organische oder metallorganische Atomgruppen, die vorzugsweise entweder aus einem substituierten Brückenatom oder einem substituieren oder unsubstituierten aromatischen Ring bestehen. A^1 und A^2 sind beispielsweise

 R^{13} R13 R¹³ R13 25 R14 R^{14} R14 R14 R¹⁵ 30 R¹³ R¹³ R13 R13 35 R13 R13 0 0 11 S S 40 11 0 0 -O- oder -S- ,

20

wobei ${\tt A}^1$ und die einzelnen Glieder ${\tt A}^2$ von ${\tt A}$ gleich oder verschieden sind, und

8

 R^{13} bis R^{16} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine 5 C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C1-C10-Alkoxygruppe, eine $C_2 - C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $C_7 - C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine 10 C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder 15

wobei ein Rest R^{13} bis R^{16} von A^1 zusammen mit einem benachbarten Rest R^2 oder R^3 einen mit den sie verbindenden Atomen 5 bis 15 C-Atome aufweisendes, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem 20 bilden.

Bevorzugt enthalten die Glieder A¹ oder A² als Brückenatome Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff oder Sauerstoff. Als Substituenten an den Brückenatome sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Phenyl bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt sind Phenylringe, die als bevorzugte Substituenten Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen tragen können.

Besonders bevorzugt sind Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen 30 Formeln (Ia) oder (Ib), in denen die Gruppe A¹ mit einem benachbarten Rest R² oder R³ einen gesättigten oder ungesättigten Ring bildet. Ganz besonders bevorzugt sind hierbei Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel (Ia'),

40
$$R^{1}$$

in der die Gruppen A^1 und R^3 der allgemeinen Formel (Ia) gemeinsam einen ungesättigten, 6 C-Atome aufweisenden Ring bilden und

 R^{17} bis R^{19}

5

jeweils ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder Si(R^4) sind.

10

Die Substituenten R¹⁷ bis R¹⁹ sind vorzugsweise ein Wasserstoff15 atom, ein C₁-C₆-Alkylrest wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,
n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl sowie die verschiedenen Isomeren von Pentyl oder Hexyl, oder ein Arylreste wie
Phenyl oder Naphtyl, die unsubstituiert oder mit Alkylreste aus
der gerade genannten Gruppe substituiert sein können. Ebenfalls
20 bevorzugt sind benachbarte Substituenten R¹⁷ bis R¹⁹, die jeweils
mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 10 C-Atome aufweisen-

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe können als solche 25 vorliegen. Es ist jedoch auch möglich, daß neben den Liganden X, Y und dem Cyclopentadienylringsystem noch von 1 bis 3 neutrale Lewisbasen wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Trimethylamin oder N,N-Dimethylanilin an das Übergangsmetallatom koordiniert sind. Es ist auch möglich, daß die Übergangsmetallkomplexe als Dimere 30 vorliegen.

den, gesättigten oder ungesättigten Ring bilden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe wurde ein Verfahren gefunden, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder 35 der allgemeinen Formel (IIb)

40

$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$X^{2}$$
(IIa)

 R^{2} R^{1} X^{2} (IIb)

in denen

10

5

 ${\tt R}^{\tt l}$ bis ${\tt R}^{\tt 3}$ und ${\tt A}^{\tt l}$ die oben genannte Bedeutung haben und

x¹ für Wasserstoff oder ein Halogen und

15 X² für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

 M^2R^{20} (o-1) stehen, in der

M² ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Perioden-

systems,

20

 R^{20} ein Halogen, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine

5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe,

25 wobei die Reste R²⁰ gleich oder verschieden sein

können, und

o die Wertigkeit von M² bedeuten,

30 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

$$\begin{array}{c} X^4 \\ \times 3 \end{array} Z - A - X^5 \tag{III}$$

35

in denen

Z und A die oben genannte Bedeutung haben,

40

X³ und X⁴ jeweils für ein Halogen und

X⁵ für Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe

 $=C < \frac{R^{22}}{R^{21}} \quad \text{mit}$

R²¹ und R²² jeweils Wasserstoff, $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$, $C_3 \cdot C_{10} \cdot Cyclo-alkyl$ oder $C_6 \cdot C_{15} \cdot Aryl$ stehen,

zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb) umsetzt, 5

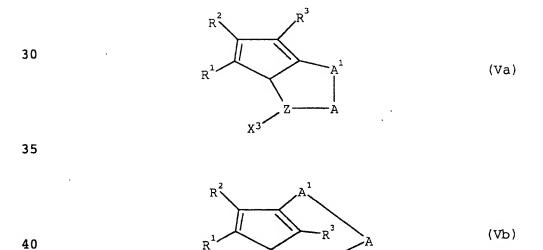
10
$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$Z - A - X^{5}$$

15 $R^{2} \longrightarrow A^{1}X^{1}$ $R^{3} \longrightarrow R^{3}$ $Z - A - X^{5}$ (IVb)

aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der 25 allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb) herstellt,



45 welche zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb) umgesetzt werden,

$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$Z \longrightarrow A$$

$$X^{6}Y$$

$$Z \longrightarrow A$$
(VIa)

10

15

$$R^2$$
 R^3
 R^4
 R^3
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4
 R^4

in denen

20

 X^6 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel $M^3R^{23}_{(p-1)}$ steht, in der

M³ ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Perioden-25 systems,

ein Halogen, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R^{23} gleich oder verschieden sein_

können, und

p die Wertigkeit von M³ bedeuten,

und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib) überführt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 40 Übergangsmetallkomplexe besteht darin, daß man Indenverbindungen der allgemeinen Formel (IIa')

35

30

$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

$$X^{2}$$
(IIa')

in der X^1 , X^2 , R^1 , R^2 und R^{17} bis R^{19} die oben genannte Bedeutung haben,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)

zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa') umsetzt,

20

$$R^{17}$$
 R^{19}
 X^{1}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{1}
 X^{1}

in der X^3 , X^5 , Z und A die oben genannte Bedeutung haben, aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formel (Va') herstellt, ...

$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

45 welche zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa') umgesetzt werden,

$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

$$X^{6}Y$$

$$Z$$

$$A$$

$$(VIa')$$

5

in der X⁶ und Y die oben genannte Bedeutung haben,

und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen 15 Formel (Ia') überführt.

Die Ausgangsverbindungen (IIa), (IIa') und (IIb) sowie (III) sind bekannt oder können in bekannter Weise hergestellt werden. Teil-weise sind sie kommerziell verfügbar.

20

gewonnen werden.

Ihre Umsetzung kann nach den gängigen Methoden der Substitution an Cyclopentadiensystemen erfolgen und wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindungen (IIa), (IIa') oder (IIb) im Lösungsmittel vorzulegen und die Verbindung oder die Verbindungen (III) unverdünnt oder in Lösung dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +30°C, erfolgen. Die Produkte (IVa), (IVa') oder (IVb) können dann z.B. durch Extraktion (bei einem oder mehreren festen weiteren Reaktionsprodukten) oder durch Destillation (bei einem oder mehreren flüssigen weiteren Reaktionsprodukten)

35 Der intramolekulare Ringschluß zu den Verbindungen (Va), (Va') oder (Vb) kann allgemein nach den bekannten Methoden der C-C-, C-Heteroatom- oder Heteroatom-Heteroatom-Bindungsknüpfung durchgeführt werden, wie sie z.B. in Jerry March, Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1985 oder Organikum, VEB

- 40 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977 beschrieben sind. Als besonders geeignete Reaktionen sind in Abhängigkeit von der Natur der Reste A¹, X¹, A und X⁵ Friedel-Crafts-Alkylierung, Friedel-Crafts-Acylierung, Azo-Kupplung, radikalische Bindungsknüpfung, Wurz-Reaktion, Addition einer Heteroatom-Wasserstoff-
- 45 Bindung an eine C-C-, C-Heteroatom- oder Heteroatom-Heteroatom-Mehrfachbindung (z.B. Hydrosilylierung, Hydroborierung, Hydroaminierung), Bildung von Schiffschen Basen, Bildung von Amiden, Ver-

esterung (auch organometallkatalysiert), Veretherung, Grignard-Reaktion, McMurry-Kupplung, Diels-Alder-Reaktion, Kreuzkupplungen von Aromaten, Heck-Reaktion, Suzuki-Kupplung, Reformatsky-Reaktion, Wittig-Reaktion, Ritter-Reaktion und Kondensationsreaktionen (z.B. Aldolkondensation, Knoevenagel-Kondensation, Perkin-Reaktion) zu nennen. Im Fall von Verbindungen der Formel (IVa') sind die Reaktionen Friedel-Crafts-Alkylierung oder Friedel-Crafts-Acylierung besonders bevorzugt. Die Friedel-Crafts-Alkylierung kann auch als zweistufige Synthese, ausgehend von der ungesättigten Verbindung und der in situ-Bildung der entsprechenden halogenierten Vorstufe, durchgeführt werden.

Die Verbindungen (Va), (Va') oder (Vb) werden anschließend mit Verbindungen der Formel YX^6X^7 umgesetzt, in denen

15

Y
$$-0-$$
, $-s-$, NR^7 oder PR^7 bedeutet,

wobei

20
$$R^7$$
 $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_6-C_{15}-Aryl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$ oder $C_7-C_{18}-Alkyl$ aryl oder einfach oder mehrfach mit

$$Si(R^8)_3$$
, SR^8 , OR^8 , $-\left(\begin{pmatrix} R^8 \\ C \\ R^8 \end{pmatrix}_n, -O\right)_m, -R^8$, $OSi(R^8)_3$,

25

 $N(R^8)_2$, $P(R^8)_2$ oder einer Kombination davon substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_7 - C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^8)_3$ ist mit

30

35

n' und m' jeweils 1, 2, 3 oder 4 und

R8

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,

wobei die Reste R8 gleich oder verschieden sind,

und

40

 X^6 und X^7 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel $M^3R^{23}_{(p-1)}$ steht, in der

M³ ein Element der 1. – 4. Hauptgruppe des Perioden-45 systems,

PCT/EP99/04056

16

R²³

WO 99/65923

ein Halogen, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R^{23} gleich oder verschieden sein können, und

р

5

die Wertigkeit von M3 bedeuten.

- 10 Durch die Reaktion von YX^6X^7 mit dem Rest X^3 wird ein Äquivalent einer Verbindung mit der Formel X^7X^3 unter Knüpfung der Bindung zwischen Z und Y abgespalten. Bevorzugte Verbindungen der Formel YX^6X^7 sind monosubstituierte Amine und Alkohole bzw. deren Organometallderivate, besonders bevorzugt sind Methylamin, Ethylamin,
- 15 tert.-Butylamin und Phenylamin. Wird bei der Reaktion eine Säure frei (d.h. X^7 ist ein Wasserstoff), so wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise eine Base zugesetzt.
- Die Reaktion wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die 20 Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindung (Va), (Va') oder (Vb) im Lösungsmittel vorzulegen und die Verbindung YX⁶X⁷ in Substanz, in Lösung oder in Form eines Hydrosalzes (z.B. eines Hydrochlorids),
- 25 das dann durch eine starke Base in die korrespondierende Base umgewandelt wird, dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +70°C erfolgen. Bei der Verwendung von Aminen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Amin in doppeltem Überschuß einzusetzten, da es dann gleichzeitig als
- 30 Base wirkt.

Die so erhaltenen Verbindungen (VIa), (VIa') oder (VIb) können nach bekannten Methoden zu den entsprechenden Metallkomplexen umgesetzt werden. Die Komplexierungsmethoden sind z.B. in

- 35 EP-A 416 815, EP-A 420 436 oder Okuda et al., Organometallics, 1995, 14, 789-795 beschrieben. Bevorzugt werden die Verbindungen (VIa), (VIa') oder (VIb) mit X^6 = Li eingesetzt. Die Umsetzung kann beispielsweise mit vierfachsubstituierten Ti-, Zr- oder Hf-Verbindungen erfolgen. Bevorzugte Metalle sind hierbei Titan und
- 40 Zirkonium. Als Substituenten werden bevorzugt Halogene, insbesondere Chlor eingesetzt. Die Tetrahalogenide können auch in Form von Basenaddukten (z. B. mit THF) verwendet werden.

Die Reaktion wird in der Regel in Lösung durchgeführt, wobei die 45 Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF bevorzugt ist. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unkritisch. Bevorzugt ist, die Verbindung (VIa), (VIa') oder (VIb) im

Lösungsmittel vorzulegen und die Metallverbindung in Substanz oder in Lösung dazuzugeben. Dies kann bei Temperaturen von -100 bis +100°C, bevorzugt von -80 bis +30°C erfolgen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') und (Ib) zeichnen sich durch eine asymmetrische Anordnung der Liganden am Metallatom aus. Bedingt durch diese Struktur können die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') und (Ib) nicht in einer mesoform vorliegen. Infolge der unsymmetrischen Substitution am
- 10 Cyclopentadienylliganden erfolgt die Polymerisation jedoch stereoselektiv.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (Ia') eingesetzten 15 Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (VIa')

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

30 R^1 , R^2 und R^{17} bis R^{19} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si $(R^4)_3$ mit

 $$\rm R^4$$ $$\rm C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl}$, $\rm C_3\text{-}C_{10}\text{-}Cycloalkyl}$ oder $\rm C_6\text{-}C_{15}\text{-}Aryl$, $\rm X^6$ Wasserstoff oder einen Rest der Formel $\rm M^3R^{23}_{(p-1)}$, in der

M³ ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Perioden-45 systems,

	18
R ²³	ein Halogen, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot \text{Alkylgruppe}$, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch $C_1 \cdot C_{10} \cdot \text{Alkyl}$ substituiert sein kann, eine $C_6 \cdot C_{15} \cdot \text{Arylgruppe}$ oder eine Arylalkylgruppe wobei die Reste R^{23} gleich oder verschieden sein können, und
р	die Wertigkeit von M³ bedeuten,
10 Y	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
15 R ⁷	$C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$, $C_6 \cdot C_{15} \cdot Aryl$, $C_3 \cdot C_{10} \cdot Cycloalkyl$ oder $C_7 \cdot C_{18} \cdot Alkylaryl$ oder einfach oder mehrfach mit
20	Si(R ⁸) ₃ , SR ⁸ , OR ⁸ , $-((C)_{n'}-O)_{m'}-R^8$, OSi(R ⁸) ₃ , R^8 N(R ⁸) ₂ , P(R ⁸) ₂ oder einer Kombination davon substituiertes C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₆ -C ₁₅ -Aryl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkyl oder C ₇ -C ₁₈ -Alkylaryl oder Si(R ⁸) ₃ ist mit
25 n' und m'	jeweils 1, 2, 3 oder 4 und

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,

wobei die Reste R⁸ gleich oder verschieden sind,

35

R8

40

20 — P — oder — P — ist,

wobei

25 R⁹ bis R¹²

jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

35

30

Silicium, Germanium oder Zinn ist, und

A

 M^1

ein Brückenglied - (A2)m- mit

40

m von 1 bis 6 und

WO 99/65923

25

wobei die einzelnen Glieder A² von A gleich oder verschieden sind.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe Ia' eingesetz30 ten Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (IVa')

35

$$R^{17}$$
 R^{18}
 R^{19}
 R^{19}

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

45 R^1 , R^2 und R^{17} bis R^{19} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann,

C6-C15-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder $Si(R^4)_3$ mit

5

R4 $C_1 - C_{10} - Alkyl$, $C_3 - C_{10} - Cycloalkyl$ oder $C_6 - C_{15} - Aryl$,

 X^1

Wasserstoff oder ein Halogen,

10

 X_3 ein Halogen und

X5

Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe

mit

15

 R^{21} und R^{22} jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl,

20

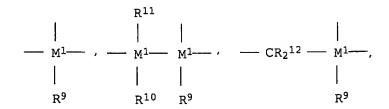
Z

25

30

35

40



wobei

45 R9 bis R12

jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine $C_1 - C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine

 C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C8-C40-Arylalkenylgruppe oder eine C7-C40-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

 M^1

Silicium, Germanium oder Zinn ist, und

10

5

ein Brückenglied $-(A^2)_m$ - mit

m

Α

von 1 bis 6 und

15 R¹³ R13 R13 A^2 20 R14 R^{14} R14 R14 R¹⁴ R¹⁵ 25 R¹³ R13 R13 R13

30

35

-O- oder -S- bedeutet,

40 wobei die einzelnen Glieder A2 von A gleich oder verschieden sind.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe eigenen sich beispielsweise zur Polymerisation von Olefinen und insbesondere zur Polymerisation von α -Olefine, d.h. Kohlenwasserstoffen mit end-

45 ständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate,

den.

20

Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α-Olefine wie Styrol fallen. Besonders bevorzugte α-Olefinen sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-Alk-1-ene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-5 Alk-1-ene wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en. Es können auch Gemische aus diesen Monomeren polymerisiert wer-

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen der Formeln (Ia), (Ia') oder (Ib) und metalloceniumionenbildende Verbindungen durchgeführt wird.
- Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind beispielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII)

 $M^4X^8X^9X^{10} \tag{VII}$

25 bevorzugt, in der

ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

30

X8, X9 und X10 für Wasserstoff, C1-C10-Alkyl, C6-C15-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl
mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und
6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor,
Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), in der X^8 , X^9 und X^{10} gleich sind, vorzugsweise Tris(penta-40 fluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII)

45 $[(Y_1^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+}$ (VIII)

geeignet, in denen

WO 99/65923 PCT/EP99/04056

24

C₁-C₂₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils
6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

20

10

15

a

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

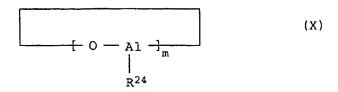
Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vor-30 zugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten starken, 35 neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt von 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Übergangsmetallkomplex (Ia), (Ia') oder (Ib).

40 Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X)

$$\begin{array}{c|c}
R^{24} & & \\
R^{24} & & \\
R^{24} & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{24} & & \\
R^{24} & & \\
\end{array}$$
(IX)



10

wobei R24

eine $C_1-C_4-Alkylgruppe$ bedeütet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

15

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

20

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch 25 mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der 30 allgemeinen Formeln (IX) oder (X) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Übergangsmetallkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

35

Weiterhin können als metalloceniumionenbildende Verbindungen anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IX) oder (X) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Amino-40 aluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl die 45 Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen in Lösung eingesetzt, woWO 99/65923 26

bei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

Als weitere Komponente können zusätzlich noch Metallverbindungen 5 der allgemeinen Formel (XI)

$$M^5 (R^{25})_r (R^{26})_s (R^{27})_t$$
 (XI)

10 in der

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall М2 der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium

15 bedeutet,

R²⁵ Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

20

 R^{26} und R^{27} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl,

Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils

1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

25

ŗ eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

30 s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die

Summe r+s+t der Wertigkeit von M5 entspricht,

eingesetzt werden.

35 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XI) sind diejenigen bevorzugt, in denen

М2 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

40 R²⁶ und R²⁷ für C₁-C₁₀-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium,

45 Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn eine Metallverbindung der Formel (XI) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M⁵ aus Formel (XI) zu Übergangsmetall M aus Formel (Ia), (Ia') oder (Ib) von 800:1 bis 1:1, 5 insbesondere 500:1 bis 50:1, beträgt.

Die Übergangsmetallkomplexe (Ia), (Ia') oder (Ib) können im erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

10

Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendürchmesser im Bereich von 1 bis 300 μm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 μm. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems oder Mischungen dieser Oxide, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

20 Der Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden, wobei eine solche Behandlung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 150°C, durchgeführt wird, oder er kann calciniert werden. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei in der Regel übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl4 zum Einsatz kommen.

Geeignete Träger sind auch feinteilige Polyolefine, beispiels-30 weise feinteiliges Polypropylen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Geei-

- 35 gnete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, gerührte Pulverbettreaktoren, Schleifen- oder Wirbelschichtreaktoren, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten, gleich- oder verschiedenartigen Reaktoren verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen
- 40 lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke 45 von 1 bis 3500 bar, vorzugsweise von 2 bis 100 bar und insbesondere von 10 bis 40 bar sowie Temperaturen von 0 bis 400°C, vor-

zugsweise von 20 bis 250°C und insbesondere von 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

Die mittlere Molmasse der Polymerisate kann mit den in der Poly-5 merisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Reglern wie Wasserstoff.

Besonders bevorzugt lassen sich mit den erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder 10 des Propylens mit anderen $C_2-C_{12}-Alk-1$ -enen herstellen.

Die mit den Übergangsmetallkomplexen (Ia), (Ia') oder (Ib) erhältlichen Homo- oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C2-C12-Alk-1-enen sind besonders bevorzugt Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit Ethylen und/oder But-1-en. Die Copolymerisate des Propylens können statistisch aufgebaut sein. Sie können jedoch auch in Form der sogenannten Block- oder Impactcopolymerisate vorliegen. Die Homo- oder Copolymerisate des Propylens zeichnen sich durch eine hohe Molmasse und insbesondere durch einen isotaktischen Aufbau der Polymerketten aus.

Die mit den Übergangsmetallkomplexen (Ia), (Ia') oder (Ib) erhältlichen Homo- oder Copolymerisate des Ethylens mit anderen

25 C₂-C₁₂-Alk-1-enen sind besonders bevorzugt Homopolymerisate des Ethylens oder Copolymerisate des Ethylens mit Propylen, But-1-en, Hex-1-en und/oder Oct-1-en. Die Homo- oder Copolymerisate des Ethylens zeichnen sich durch eine sehr hohe Molmasse aus. Da bei ihrer Herstellung ein hoher Comonomereinbau zu beobachten ist, sind Copolymerisate mit einem hohen Comonomergehalt zugänglich oder es ist möglich, mit einem Monomerengemisch, das einen relativ geringen Comonomergehalt aufweist und somit bei der Polymerisation verfahrenstechnische Vorteile bringt, zu den gewünschten Copolymerisaten zu gelangen.

35

Die mit den erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen erhältlichen Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} -Alk-1-enen weisen gute anwendungstechnische Eigenschaften auf und eignen sich zur Herstellung von Fasern, Follien oder Formkörpern.

Beispiele

Beispiel 1

45

Liganden- und Metallocenkomplex-Synthese

Alle Synthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Reagenzien, Lösungsmittel und Apparaturen waren entsprechend vorbereitet. Das Reaktionsschema ist in Fig. 1 dargestellt.

5

- a) Synthese von Fluorenyllithium (Verbindung II)
- Zu einer Lösung von 25 g (0,15 mol) Fluoren in 220 ml Diethylether wurden unter Rühren 113 ml einer 1,6 M Lösung von n-Butyl10 lithium in Hexan (0,18 mol) zugegeben. Zur vollständigen Reaktion wurde 6 h unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, wusch das erhaltene gelbe Pulver mehrmals mit Petrolether und trocknete es im Vakuum. Man erhielt Fluorenyllithium
 15 (Verbindung II) in fast quantitativer Ausbeute.
 - b) Synthese von Allylchlorfluorenylmethylsilan (Verbindung IV)
- 8,6 g (50 mmol) von Verbindung II wurden in 250 ml Diethylether
 20 gelöst. Dazu gab man bei Zimmertemperatur unter Rühren 11,1 g
 (72 mmol) Allyldichlorsilan (Verbindung III). Es wurde weitere 3
 h bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml
 Petrolether aufgenommen. Man zentrifugierte das Lithiumchlorid
 25 ab, engte die überstehende Lösung auf ein Volumen von ca. 20 ml
 ein und kristallisierte das Reaktionsprodukt bei -78 °C. Die Ausbeute betrug 8,59 g (60,4%).
- ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.29 (s, 3H, Pos.1), 1.56 (AB-System, 2H,
 30 Pos.2), 4.16 (s, 1H, Pos.5), 4.83 (dm, 1H. Pos.4), 4.86 (dm, 1H,
 Pos.4), 5.49 (m, 1H, Pos.3), 7.35 (m, 2H, Pos.B,B',C,C'), 7.41
 (t, 2H, Pos.B,B',C,C'), 7.69 (m, 2H, Pos.A,A',D,D'), 7.87 (d, 2H,
 Pos.A,A',D,D')

Die Zuordnung der NMR-Signale kann Fig. 2 entnommen werden.

35

- c) Synthese von 10-Chlor-10,12-dimethyl-9,1-silapropanofluoren (Verbindung \underline{V})
- 8,59 g (30 mmol) von Verbindung <u>IV</u> wurden in 150 ml Benzol ge40 löst. Diese Lösung wurde unter Rühren zu einer Suspension aus
 4,5 g (34 mmol) Aluminiumchlorid und 150 ml Benzol, die mit einem
 Tropfen 37%ige HCl versetzt war, zugegeben. Man rührte 3 h bei
 Zimmertemperatur und gab dann 6 ml (4,68 g, 40 mmol) Tetraethylmethylendiamin (TMEDA) hinzu, worauf der sich bildende Aluminium-
- 45 chlorid-TMEDA-Komplex ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Petrolether aufgenommen. Die ungelösten Bestand-

teile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, die überstehende Lösung auf ca. 30 ml eingeengt und bei -78 °C kristallisiert. Die erhaltene Substanz wurde aus Petrolether umkristallisiert. Man erhielt einen weißen Feststoff. Die Ausbeute betrug 2,31 g 5 (27 %).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): -0.45 (s, 3H, Pos.5), 0.52-0.59 (m, 2H, Pos.4), 1.35 (s, 3H, Pos.3), 2.95 (sept, 1H, Pos.2), 3.75 (s, 1H, Pos.1), 7.05-7.85 (m, 7H, arom.H)

- 10 13 C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): -2.41 (q, J=123.2Hz, Pos.A), 20.4 (q, J=125.9Hz, Pos.B), 25.5 (t, Pos.C), 31.7 (d, J=122.7Hz, Pos.D), 40.6 (d, J=129Hz, Pos.E), 118.4, 120.8, 121.9, 124.4, 126.6, 127.2, 128.0 (d, J=160Hz, Pos.F), 140.4, 140.5, 141.5, 142.1, 143.9 (s, quartare C-Atome)
- 15 Die Zuordnung der NMR-Signale kann Fig. 3 entnommen werden. Massenspektrometrie (EI, 1mA, 70 eV) (m/z, rel. Int.): [M $^+$] (284, 43); [M $^-$ C₃H₆ $^+$] (242, 100) CH-Analyse: C: ber.: 71.68, gef.: 71.75; H: ber.: 6.01, gef.: 5.94

20

d) Synthese von 10-Methyl-10-methylamino-12-methyl-9,1-silapropano-fluoren (Verbindung VI)

Durch eine Lösung von 2,31 g (8 mmol) der Verbindung Y in 400 ml
25 Diethylether wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur für 2 h
Methylamin geleitet, das aus Methylammoniumhydrochlorid und Kaliumhydroxid erzeugt und mittels KOH-Plätzchen und Calciumoxid getrocknet wurde. Man rührte weitere 2 h und entfernte dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in 200 ml Petrolether
30 aufgenommen. Die ungelösten Bestandteile wurden durch zentrifugieren abgetrennt, die überstehende Lösung eingeengt und es wurde
bei -78 °C kristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,1 g (49 %).

e) Synthese des Metallocenkomplexes (Verbindung I)

35

1,03 g (3,7 mmol) von Verbindung <u>VI</u> wurden in 30 ml Diethylether gelöst und auf -78 °C temperiert. Innerhalb von 20 min gab man 4,62 ml (7,4 mmol) Butyllithium (1,6 M in Heptan) zu, rührte 2 h bei -78 °C und anschließend 2 h bei Zimmertemperatur. Anschließend 40 wurde das Lösungsmittel der orangen Lösung im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen. Hierzu gab man bei -78 °C innerhalb von 40 min insgesamt 1,79 g (4,75 mmol) festes Zirkoniumtetrachlorid*2THF hinzu. Unter Rühren ließ man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im 45 Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Toluol wurde Lithiumchlorid und

überschüssiges Zirkoniumtetrachlorid*2THF abgetrennt. Zu der Lösung wurde Petrolether gegeben und es wurde bei -78 °C kristalli-

siert. Man erhielt einen orangen Feststoff. Die Ausbeute betrug 1,2 g (74 %).

Beispiel 2

5

Trägerung des Metallocenkomplexes

In einem 50 ml-Kolben mit Magnetrührer werden 20 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden 109 mg (0,14 mmol) N,N-Dimethylanilinium-tetra-

10 kis(pentafluorphenyl)borat, 60 mg (0,14 mmol) Verbindung <u>I</u> und 2,6 g mit Triisobutylaluminium desaktiviertes Kieselgel (ES 70X, Fa. Crosfield) gegeben. Die erhaltene Mischung wurde für 1 h auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt ca. 2,8 g geträgerten Katalysator.

15

Beispiel 3

Ethylenhomopolymerisation

- 20 In einem gerührten 1-1-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 400 ml iso-Butan und 170 mg Triethylaluminium vorgelegt. Dann wurden 270 mg des in Beispiel 2 hergestellten, geträgerten Katalysators mit weiteren 6 ml iso-Butan eingespült
- 25 und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fielen 30 g Polymerisat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, der eine Viskosität
- 30 ($\eta\text{-Wert}$, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) von 10,07 dl/g aufwies.

Beispiel 4

35 Ethylen-Hex-1-en-Copolymerisation

In einem gerührten 1-1-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70° C 500 ml iso-Butan, 120 mg Triethylaluminium und

- 40 40 ml Hex-1-en vorgelegt. Dann wurden 50 mg des geträgerten Katalysators mit weiteren 6 ml iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven
- 45 abgebrochen. Es fielen 200 g Polymerisat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, der eine Viskosität (η -Wert, bestimmt nach

ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) von 4,23 dl/g und eine Hex-1-engehalt (bestimmt durch IR-Spektroskopie) von 2,1 Gew.-% aufwies.

Beispiel 5

5

Propylenpolymerisation

In einem gerührten 1-1-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff 500 ml flüssiges Propylen vorgelegt. Dazu 10 wurden 3 ml einer Methylalumoxanlösung (1,53 mol/l in Toluol) gegeben. Anschließend wurde eine Mischung von 5 mg des in Beispiel 1 hergestellten Metallocenkomplexes und weitere 6,5 ml der Methylalumoxanlösung zugegeben. Der Autoklav wurde dann auf 60 °C aufgeheizt. Es stellte sich ein Druck von 26 bar ein. Der Druck 15 wurde durch Nachdosieren von Propen konstant gehalten. Nach 90 min wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fiel 1 g Polymerisat als weißes Pulver an. Die Schmelztemperatur (bestimmt durch DSC) betrug 148 °C, der mmmm-Pentaden-Anteil (bestimmt durch 13C-NMR-Spektroskopie) war 61 % 20 und die Viskosität (η-Wert, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C in Dekalin) betrug 3,01 dl/g.

Beispiel 6

25 Liganden und Metallocenkomplex-Synthese

Alle Synthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Reagenzien, Lösungsmittel und Apparaturen waren entsprechend vorbereitet. Das Reaktionsschema ist in Fig. 4 dar-30 gestellt.

- a) Synthese von Dichlorfluorenyl- β -methallylsilan (Verbindung <u>VIII</u>)
- 35 13,01 g (75,14 mmol) Fluorenyllithium (Verbindung II; hergestellt wie in Beispiel 1a) wurden in 250 ml Diethylether gelöst und sehr schnell bei 0°C mit 22,40 g (118,18 mmol) Trichlor- β -methallylsilan (Verbindung VII) versetzt. Nach 30 minütiger Reaktionszeit bei 0°C wurde drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, dann das
- 40 Lösungsmittel weitgehend durch Destillation entfernt, das LiCl mit 75 ml Pentan ausgefällt und abzentrifugiert. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und bei -78°C aufbewahrt. Dabei fiel das Produkt als gelber Feststoff aus, der beim Aufwärmen auf Zimmertemperatur zu einem orangefarbenen viskosen Öl
- 45 schmolz. Nach mehrfach wiederholter Kristallisation aus Pentan

erhielt man 7,1 g (22,24 mmol; 29,6 %) Dichlorfluorenyl- β -methallylsilan.

NMR-spektroskopische Daten

5

```
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, \delta in ppm):
```

```
7,77 (d,J = 7,6 Hz) ) 4H, Aromaten-H-Atome 7,66 (d,J = 7,6 Hz) ) an C-1, C-4, C-5, C-8
```

10

4,57 (s,1H, Olefin-H in γ -Position)

15 4,31 (s,1H, Olefin-H in γ-Position

3,97 (s,1H, Ally-H an C-9)

1,41 (s,2H, Methylen-H-Atome der Allylgruppe)

1,41 (s,3H, Methyl-H-Atome)

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆, δ in ppm):

143,4 - 120,1 (Aromaten-C-Atome, Olefin-C-Atome)

113,4 (t, Olefin-C-Atom der Allylgruppe, J = 155,9 Hz)

44,3 (d, C-9)

25 27,2 (t, Methylen-C-Atom der Allylgruppe, J = 122,5 Hz)

24,4 (q, Methyl-C-Atom, J = 126,1 Hz)

CH-Analyse: C: ber.: 64,4, gef.: 67,0; H: ber.: 5,0; gef.: 5,2

30 b) Synthese von 10,10-Dichlor-12,12,-Dimethyl-9,1-(Silapropano)fluoren (Verbindung IX)

Zu einer Suspension von 1,77 g (13,27 mmol) $AlCl_3$ in 80 ml Benzol wurden 2 Tropfen einer 37 % HCl-Lösung gegeben. Dazu tropfte man

- 35 unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 4,2 g (13,15 mmol) Verbindung <u>VIII</u> in 100 ml Benzol. Nach beendeter Zugabe wurde 90 Minuten gerührt, dann zur Abtrennung des AlCl₃ 2,03 g (17,45 mmol) TMEDA zugegeben. Man destillierte das Benzol aus der zentrifugierten Lösung in Vakuum ab. Der braune ölige
- 40 Rückstand wurde in 80 ml Petrolether aufgenommen und bei -25°C kristallisiert. Es fielen farblose nadelförmige Kristalle an, die sich aus Petrolether umkristallisieren ließen.

Ausbeute: 2,07 g (6,66 mmol; 50,2 %; Schmelzpunkt: 113-114°C).

45

NMR-spektroskopische Daten

¹H-NMR 8C₆D₆, δ in ppm):

```
7,69 (m, 2H, Aromaten-H-Atome)
```

7,56 (d, 1H, J = 7,5 Hz, Aromaten-H-Atome der Positionen 4, 5 oder 8)

34

7,25(m, 3H, Aromaten-H-Atome)

7,08 (d,1H, J = 7,7 Hz, Aromaten-H-Atome der Positionen 4, 5 oder 8)

3,95 (s,1H, Ally1-H an C-9)

10 1,21 (AB-System, 2H, diastereotope Methylen-H-Atome des Sechsrings, J_{AB} = 15,5 Hz; $v_A \cdot v_B$ = 79,4 Hz)

1,22 (s,3H, Methyl-A-Atome)

1,15 (s,3H, Methyl-H-Atome)

15 13 C-NMR (C₆D₆, δ in ppm):

)

)

```
144,5 )
```

142,1)

141,8) s, quartäre Aromaten-C-Atome

20 141,4

25 124,8

137,9)

127,5

127,0)

Dubletts der restlichen

123,0) Aromaten-C-Atome

120,8

119,0

- 30 CH-Analyse: C: ber.: 64,0; gef.: 64,5; H: ber.: 5,0; gef.: 5,4.
 - c) Umsetzung von Verbindung IX mit Phenylgrignard (C₆H₅-MgBr)
- 2,5 g (7,83 mmol) der Verbindung <u>IX</u> wurden in THF gelöst. Zu der 35 leicht gelblichen Lösung wurden unter Rühren der in THF gelöste Phenylgrignard bei Raumtemperatur rasch hinzugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort orange. Man ließ über Nacht rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum erhielt man einen orangefarbenen Kristallbrei, der in Petrolether aufgenommen
- 40 wurde. Es resultierte eine gelbe Petroletherphase, die von einem gelben petroletherunlöslichen Feststoff abzentrifugiert wurde. Die Petroletherphase wurde komplett eingeengt und lieferte ein oranges Öl.
- 45 Der unlösliche Feststoff wurde in Toluol aufgenommen und auf etwa 50°C erwärmt. Man erhielt eine gelbe Toluolphase, die von einem weißen Feststoff abzentrifugiert wurde. Aus der Toluolphase er-

hielt man nach Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls ein hochviskoses oranges Öl. Aufnahme in Hexan und Erwärmen auf 50°C lieferte abermals eine gelbe Hexanphase und ein unlösliches weißes Pulver. Nach Abzentrifugieren und Einengen lieferte die Hexan-5 phase ein oranges Öl.

Die beiden Produktöle (aus Petroletherphase und Hexanphase) wurde vereinigt und so insgesamt 1,9 g (5,26 mmol, 67,2 %) Verbindung \underline{X} erhalten.

10

d) Umsetzung von Verbindung \underline{X} mit tert.-Butylamin

Die 1,9 g (5,26 mmol) Verbindung \underline{X} wurden in ca. 20 ml Diethylether gelöst und die klare gelbe Lösung unter Rühren rasch mit

- 15 1,1 ml (10,52 mmol) tert.-Butylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dabei milchig trüb. Man ließ über Nacht rühren und entfernte dann den Ether in Vakuum. Aufnahme des Rückstands in Petrolether lieferte nach Zentrifugieren eine gelbe Lösung sowie ein weißes Pulver. Die Petroletherphase wurde komplett eingeengt
- 20 und lieferte 1,8 g (4,53 mmol, 86 %) Verbindung \underline{XI} als orangegelbes zähes Öl.
 - e) Synthese des Metallocenkomplexes (Verbindung XII)
- 25 1,8 g (4,53 mmol) Verbindung XI wurden in ca. 100 ml Ether gelöst und gerührt. Bei Raumtemperatur gab man 5,7 ml (9,1 mmol) n-BuLi hinzu und ließ über Nacht rühren. Die ursprünglich gelbe Etherlösung wurde tiefrot. Nach Entfernen des Ethers in Vakuum verblieb ein orangefarbener Schaum, der zur Reinigung mit Petrol-
- 30 ether gewaschen wurde. Man erhielt 750 mg eines orangegelben Pulvers.

Die 750 mg (1,83 mmol) des Dilithiumsalzes von Verbindung \underline{XI} wurden in 100 ml THF gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde auf -78°C

- 35 abgekühlt und tropfenweise mit in 40 ml THF gelöstem Zirkoniumtetrachlorid * 2 THF (690 mg, 1,83 mmol) versetzt. Anschließend rührte man zwei Stunden bei tiefer Temperatur und ließ langsam auf Zimmertemperatur erwärmen.
- 40 Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkle Rückstand in Toluol aufgenommen und zentrifugiert. Man erhielt eine tiefrot gefärbte Toluollösung sowie ein unlösliches helles Pulver. Einengen der Toluollösung lieferte ein Öl, welches mit Petrolether zur Reinigung verrührt wird. Nach Abtrennen der Waschphase erhielt
- 45 man 200 mg (0,35 mmol, 19,5 %) als gelbes Pulver.

PCT/EP99/04056

WO 99/65923

36

Beispiel 7

Ethylen-Homopolymerisation

- 5 25 mg (0,05 mmol) von Verbindung XII wurden in 200 ml Toluol gelöst und anschließend mit 10,9 ml einer 30 %igen MAO-Lösung in Toluol (1000 Äquivalente) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 30 min bei Zimmertemperatur rühren und leitete dann für 3 h Ethylen durch die Lösung. Man erhielt nach dem Abstoppen der 10 Reaktion mit methanolischer HCl, Waschen des organischen Rückstands mit Toluol und anschließendem Trocknen 0,5 g Polyethylen, das eine Viskosität (η-Wert, bestimmt nach ISO 1628-3 bei 135°C im
- 15 Beispiel 8

Ethylen-Hex-1-en-Copolymerisation

Dekalin) von 8,95 dl/g aufwies.

25 ml (0,05 mmol) von Verbindung XII wurden in 200 ml Toluol ge20 löst und anschließend mit 10,9 ml einer 30 %igen MAO-Lösung in
Toluol (1000 Äquivalente) und 20 ml 1-Hexen versetzt. Man ließ
das Reaktionsgemisch für 30 min bei Zimmertemperatur rühren und
leitete dann für 6 h Ethylen durch die Lösung. Man erhielt nach
dem Abstoppen der Reaktion mit methanolischer HCl, Waschen des
25 organischen Rückstand mit Toluol und anschließendem Trocknen
2,2 g Polyethylen, das eine Viskosität (η-Wert, bestimmt nach
ISO 1628-3 bei 135°C im Dekalin) von 8,95 dl/g und einen Hexengehalt (bestimmt durch IR-Spektroskopie) von 16,6 Gew.-% aufwies.

30

35

45

Patentansprüche

Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formeln (Ia)
 oder (Ib),

in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

R¹ bis R³ Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei die Reste mit benachbarten Resten jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si(R⁴) $_3$ mit

40 R^4 $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$, $C_3 \cdot C_{10} \cdot Cycloalkyl$ oder $C_6 \cdot C_{15} \cdot Aryl$,

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal oder ein Element der III. Nebengruppe des Periodensystems oder der Lanthanoiden,

38 Х Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR5 oder -NR5R6, 5 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus n der Zahl 2 entspricht, wobei 10 R⁵ und R⁶ $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_6-C_{15}-Aryl$, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und 15 die Reste X gleich oder verschieden sind, -0-, -s-, NR^7 oder PR^7 bedeutet, wo-Y 20 bei $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_6-C_{15}-Aryl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$ oder R⁷ C7-C18-Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit $Si(R^8)_3$, SR^8 , OR^8 , $-((C_{C_1}^{R^8})_{n'}-O)_{m'}-R^8$, $OSi(R^8)_3$, 25 $N(R^8)_2$, $P(R^8)_2$ oder einer Kombination davon substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C7-C18-Alkylaryl oder Si(R8)3 ist 30 mit jeweils 1, 2, 3 oder 4 und n' und m' R^8 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das 35 seinerseits mit C1-C4-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C3-C10-Cycloalkyl, wobei die Reste R8 gleich oder verschieden sind, 40 eine dreifachverknüpfende Brückengruppe ist und \mathbf{z} A und A¹ für zweifachverknüpfende Brückenglieder stehen.

45 2. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 1, bei denen

wobei

25

R⁹ bis R¹² jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkoxygruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei Reste R⁹ bis R¹² mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A ein Brückenglied $-(A^2)_m$ - mit won 1 bis 6 ist,

45

25

45

wobei ${\tt A}^1$ und die einzelnen Glieder ${\tt A}^2$ von ${\tt A}$ gleich oder verschieden sind, und

 R^{13} bis R^{16} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine 30 C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C2-C10-Alkenylgruppe, eine C7-C40-Arylalkylgruppe, 35 eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring 40 bilden, oder

wobei ein Rest R^{13} bis R^{16} von A^1 zusammen mit einem benachbarten Rest R^2 oder R^3 ein mit den sie verbindenden Atomen 5 bis 15 C-Atome aufweisendes, gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem bilden.

3. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 1 oder 2, bei denen die Übergangsmetallkomplexe (Ia) der allgemeinen Formel (Ia') entsprechen

5

15

10

und

peweils ein Wasserstoffatom, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$ gruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$ substituiert sein kann, eine $C_6 \cdot C_{15} \cdot Arylgruppe$ oder eine Arylalkylgruppe bedeuten, oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, oder $Si(R^4)_3$ sind.

 Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe gemäß
 den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb),

35

$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{2}$$
(IIa)

42

$$R^{2} \xrightarrow{A^{1}X^{1}} R^{3}$$
(IIb)

in denen

10

X¹ für Wasserstoff oder ein Halogen und

 X^2 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel

 $M^2R^{20}(o-1)$ stehen, in der

15

 M^2 ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Perioden-

systems,

 R^{20} ein Halogen, eine $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, eine

5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R^{20} gleich oder verschieden sein

können, und

25

die Wertigkeit von M^2 bedeuten,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

30

45

$$\begin{array}{c} X^4 \\ X^3 \end{array} Z - A - X^5 \tag{III}$$

35 in denen

0

X³ und X⁴ jeweils für ein Halogen und

für Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe $= C < R^{22}$ mit

 R^{21} und R^{22} jeweils Wasserstoff, $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkyl$, $C_3 \cdot C_{10} \cdot Cyclo-alkyl$ oder $C_6 \cdot C_{15} \cdot Aryl$ stehen,

WO 99/65923 PCT/EP99/04056

43

zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb) umsetzt,

15
$$\begin{array}{c}
R^2 & A^1X^1 \\
R^3 & (IVb)
\end{array}$$
20

aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) oder (Vb) herstellt,

$$R^{1}$$

$$R^{3}$$

$$X^{3}$$

$$X^{3}$$

$$X^{3}$$

$$X^{3}$$

$$X^{3}$$

45

welche zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) oder (VIb) umgesetzt werden,

WO 99/65923 PCT/EP99/04056

44

 R^{2} R^{1} (Via)

10

 R^{2} R^{3} R^{3} R^{3} R^{3} R^{4} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5}

in denen

20

30

35

15

 χ^6 für Wasserstoff oder einen Rest der Formel $M^3R^{23}_{(p-1)}$ steht, in der

ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Periodensystems,

ein Halogen, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R^{23} gleich oder verschieden seinkönnen, und

p die Wertigkeit von M³ bedeuten,

und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 überführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 40 als Cyclopentadienverbindungen der allgemeinen Formel (IIa) Indenverbindungen der allgemeinen Formel (IIa'),

$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

$$X^{2}$$
(IIa')

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)

zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa') umsetzt,

15

20

10

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{1}$$

$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

$$X^{1}$$

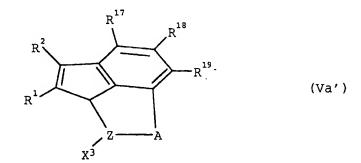
$$X^{2}$$

$$X^{3}$$

25

aus diesen durch intramolekularen Ringschluß die Verbindungen der allgemeinen Formel (Va') herstellt,

30



35

45

welche zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa') umgesetzt werden,

$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$R^{19}$$

$$X^{6}Y$$

$$Z$$

$$A$$

$$(VIa')$$

10

und die man dann in die Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 3 überführt.

15 6. Verbindungen der allgemeinen Formel (VIa'),

20
$$R^{2}$$

$$R^{17}$$

$$R^{18}$$

$$(VIa')$$
25

in denen die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

30

 R^1 , R^2 und R^{17} bis R^{19} .Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte 35 Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder $Si(R^4)_3$ mit 40 R^4 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl, Хę

Wasserstoff oder einen Rest der Formel M3R23 (p-1), in der

45 M^3 ein Element der 1. - 4. Hauptgruppe des Periodensystems,

	,, 0 , ,, , , , , , , , , , , , , , , ,	47
5	R ²³	ein Halogen, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine Arylalkylgruppe, wobei die Reste R^{23} gleich oder verschieden sein können, und
	р	die Wertigkeit von M^3 bedeuten,
10	Y	$f\ddot{u}r - O - , - S - , NR^7 \text{ oder } PR^7 \text{ steht,}$ wobei
15	R ⁷	C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl oder C_7-C_{18} -Alkylaryl oder einfach oder mehrfach mit C_7-C_{18} -Alkylaryl oder C_7-C_7
20		$_{\rm R}^{\rm R}$ N(R ⁸) ₂ , P(R ⁸) ₂ oder einer Kombination davon substituiertes C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₆ -C ₁₅ -Aryl, C ₃ -C ₁₀ -Cycloalkyl oder C ₇ -C ₁₈ -Alkylaryl oder Si(R ⁸) ₃ ist mit
25	n' und m'	jeweils 1, 2, 3 oder 4 und
	R ⁸	Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,
30		

wobei die Reste ${\bf R}^{\bf 8}$ gleich oder verschieden sind,

35

wobei

peweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist, und

A ein Brückenglied $-(A^2)_m$ mit

m von 1 bis 6 und

wobei die einzelnen Glieder A^2 von A gleich oder verschieden sind.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa'),

35 R^{17} R^{18} R^{19} X^{1} X^{1} X^{2} X^{3} X^{2} X^{3} X^{4}

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

45 R^1 , R^2 und R^{17} bis R^{19} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann,

 C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können, oder Si $(R^4)_3$ mit

5

 R^4 $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_3-C_{10}-Cycloalkyl$ oder $C_6-C_{15}-Aryl$,

Wasserstoff oder ein Halogen,

10

X³ ein Halogen und

Х2

Х1

Wasserstoff, ein Halogen oder eine Gruppe $=C \subset \mathbb{R}^{22}$ mit

15

 R^{21} und R^{22} jeweils Wasserstoff, $C_1 - C_{10} - Alkyl$, $C_3 - C_{10} - Cyclo-alkyl$ oder $C_6 - C_{15} - Aryl$,

20

25

30

_ B _ , _ A1 _ , _ N _

35

___p ___ oder ___p ___ ist,

40

wobei

45 R^9 bis R^{12}

jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkylgruppe$, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot Fluoralkylgruppe$, eine $C_6 \cdot C_{10} \cdot Fluorarylgruppe$, eine

 $C_6 \cdot C_{10} \cdot Arylgruppe$, eine $C_1 \cdot C_{10} \cdot Alkoxygruppe$, eine C2-C10-Alkenylgruppe, eine C7-C40-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C7-C40-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

 M^1

Silicium, Germanium oder Zinn ist, und

10

5

Α ein Brückenglied $-(A^2)_m$ - mit

von 1 bis 6 und m

15

45

- wobei die einzelnen Glieder A2 von A gleich oder verschieden 40 sind.
 - Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Polymerisation von Olefinen.

-O- oder -S- bedeutet,

WO 99/65923 PCT/EP99/04056

52

9. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennezichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und metalloceniumionenbildenden Verbindungen durchgeführt wird.

5

- 10. Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} -Alk-1-enen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.
- 10 11. Verwendung der Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} -Alk-1-enen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.
- 12. Folien, Fasern oder Formkörper enthaltend Homo- oder Copoly15 merisate des Ethylens oder des Propylens mit anderen C_2 - C_{12} Alk-1-enen gemäß Anspruch 10.

20

25

30

35

FIG.1

FIG.2

FIG.3

F F F F F Y Y S S I C B 3

1

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No PCT/EP 99/04056

A CLASSI	IFICATION OF SUBJECT MATTER		 	
IPC 6	C07F17/00 C08F10/00 C07F	7/08		
		5/02	C07F9/28	C08F110/00
According t	C08F210/00 B32B27/32 o International Patent Classification (IPC) or to both national of	laccification a	nd IPC	
	SEARCHED			
	ocumentation searched (classification system followed by cla	ssification syn	nbois)	
IPC 6	CO7F CO7C CO8F B32B			
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the exte	nt that such de	ocuments are included in	n the fields searched
Flectmaic o	data base consulted during the international search (name of	data base and	i, where practical, searc	th terms used)
Lieuronio	220 200 200 200 200 200 200 200 200 200			•
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, or	of the relevant	passages	Relevant to claim No.
				
Α	EP 0 416 815 A (THE DOW CHEM:	ICAL CON	1PANY)	1
	13 March 1991 (1991-03-13)			
	cited in the application			
	claims			
				ĺ
	1			
<u> </u>				
1				
Fu	ther documents are listed in the continuation of box C.	X	Patent family memb	pers are listed in annex.
° Special o	categories of cited documents :	"T" i	ater document published	I after the international filing date
	nent defining the general state of the art which is not		or priority date and not	in conflict with the application but principle or theory underlying the
1	idered to be of particular relevance r document but published on or after the international	***	invention	, , , , , ,
filling	date	" X "	cannot be considered n	elevance; the claimed invention lovel or cannot be considered to
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another	"Y"	document of particular re	p when the document is taken alone elevance; the claimed invention
"O" docur	on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or		document is combined	o involve an inventive step when the with one or more other such docu-
	r means nent published prior to the international filing date but		ments, such combination in the art.	on being obvious to a person skilled
	than the priority date claimed	"&"	document member of the	same patent family
Date of the	e actual completion of the international search		Date of mailing of the in	nternational search report
	19 August 1000		27/08/1999	1
	18 August 1999		2//08/1999	,
Name and	mailing address of the ISA		Authorized officer	
1	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Rinkel, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int in in interpolation No PCT/EP 99/04056

Patent document cited in search report	Publication date		atent family member(s)	Publication date
EP 416815 A	13-03-1991	AT	156827 T	15-08-1997
		AU	645519 B	20-01-1994
		AU	6203990 A	07-03-1991
		CA	2024333 A	01-03-1991
		DE	69031255 D	18-09-1997
		DE	69031255 T	05-03-1998
		DE	774468 T	02-06-1999
		EP	0764653 A	26 - 03-1997
		EP	0764664 A	26-03-1997
		EP	0764654 A	26-03-1997
		EP	0774468 A	21-05-1997
		EP	0765888 A	02-04-1997
		ES	2106020 T	01-11-1997
		HK	1001918 A	17-07-1998
		HU	209316 B	28-04-1994
		JP	2684154 B	03-12-1997
		JP	7053618 A	28-02-1995
		JP	2623070 B	25-06-1997
		JP	7070223 A	14-03-1995
		JP	2535249 B	18-09-1996
		JP	3163088 A	15-07-1991
		. NO	176964 B	20-03-1995
		NO	179043 B	15-04-1996
		NO	301376 B	20-10-1997
		NO	954469 A	01-03-1991
		RU	2073018 C	10-02-1997
		US	5703187 A	30-12-1997
		CN	1049849 A,B	13-03-1991
		US	5872201 A	16-02-1999
		PL	166689 B	30-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04056

A. KLASSIF IPK 6	C07F17/00 C08F10/00 C07F7/08 C07F7/30 C07F5/06 C07F5/02 C08F210/00 B32B27/32		C07F7/22 C08F110/00
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7F CO7C CO8F B32B	e) ·	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	weit diese unter die recherchier	ten Gebiete fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. v	erwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden T	eile Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 416 815 A (THE DOW CHEMICAL 13. März 1991 (1991-03-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	COMPANY)	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patent	familie
"A" Veröfte aber i "E" älteres Anme "L" Veröfte schein ander soll on ausge "O" Veröfte eine B "P" Veröfte dem i	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokurment, das jedoch erst am oder nach dem internationalen iddedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritätsdatum Anmeldung nicht kollidiert Erfindung zugrundeliegen Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von beso kann allein aufgrund diese erfinderischer Tätigkeit be "Y" Veröffentlichung von beso kann nicht als auf erfinder werden, wenn die Veröffe Veröffentlichungen dieser diese Verbindung für eine "&" Veröffentlichung, die Mittgl	nscher Tatigket beruhend betrachtet ntlichung mit einer oder mehreren anderen Kategorie in Verbindung gebracht wird und in Fachmann nahellegend ist
1	18. August 1999	27/08/1999	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediens Rinkel, L	teter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. Jen, die zur selben Patentfamilie gehören

In :ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04056

im Recherchenberich angeführtes Patentdokur		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 416815	Α	13-03-1991	AT	156827 T	15-08-1997
		•	АU	645519 B	20-01-1994
			AU	6203990 A	07-03-1991
			CA	2024333 A	01-03-1991
			DE	69031255 D	18-09-1997
			DE	69031255 T	05-03-1998
			DE	774468 T	02-06-1999
			EP	0764653 A	26-03-1997
			EP	0764664 A	26-03-1997
			EP	0764654 A	26-03-1997
			EP	0774468 A	21-05-1997
			EP	0765888 A	02-04-1997
			ES	2106020 T	01-11-1997
			HK	1001918 A	17-07-1998
			HU	209316 B	28-04-1994
			JP	2684154 B	03-12-1997
			JP	7053618 A	28-02-1995
			JP	2623070 B	25 - 06-1997
			JP	7070223 A	14-03-1995
			JP	2535249 B	18-09-1996
			JP	3163088 A	15 - 07-1991
			NO	176964 B	2 0- 03-1995
			NO	179043 B	15-04-1996
			NO	301376 B	20-10-1997
			NO	954469 A	01-03-1991
			RU	2073018 C	10-02-1997
			US	5703187 A	30-12-1997
			CN	1049849 A,B	13-03-1991
			US	5872201 A	16-02-1999
			PL	166689 B	30-06-1995